

** Result [Patent] ** Format(P801) 13. Dec. 2001 1/ 1
 Application no/date: 1979- 31203 [1979/03/19]
 Date of request for examination: [1983/05/06]
 Public disclosure no/date: 1979-132442 [1979/10/15]
 Examined publication no/date (old law): 1988- 25066 [1988/05/24]
 Registration no/date: 1483333 [1989/02/27]
 Examined publication date (present law): []
 PCT application no: []
 PCT publication no/date: []
 Applicant: IPSEN IND INTERNATL GMBH
 Inventor: BUERUNERU GEERINGU, KORUNERIUSU HENDORIKUSU RUIITEEN
 IPC: C23C 8/20 F27D 7/00 G01N 27/58
 Expanded classification: 126, 122, 454
 Fixed keyword:
 Title of invention: METHOD AND APPARATUS FOR CONTROLLING CARBON LEVEL OF MIXTURE GAS REACTING
 Abstract:

PURPOSE: Automatic control *(an atmosphere in the hearth) is enabled easily by detecting a carbon level from the rate of gas component CO of a hearth interior, the voltage of a specified solid electrolyte and 3 quantity to be measured of hearth room temperature degree and controlling fuel, etc. *(supply).

CONSTITUTION: A removal of atmosphere gas in the hearth with first measurement equipment 3 connected to hearth room 2 and desirability are supplied to the CO analysis totals such as an infrared analyzer. The CO rate of an atmosphere in the hearth is detected. And, a voltage is detected with second measurement equipment 4 that consists of the solid electrolytes that make zirconium oxide provided in the hearth a base material. And, hearth room temperature degree is detected continuously by third measuring instrument 5 connected to hearth room 2. Then, these 3 quantity to be measured is supplied to computer 6 that detects a carbon level. The result is output to control element 7. Until a weighed carbon level corresponds with a desired value, the flux of one side of fuel and the air or both is changed.
 (Automatic Translation)

Registration number(1483333) has already removed to closed files.

Other Translation

[illegible]

that people in Nevada often are different from people in other states.

⑫ 特 許 公 報 (B 2)

昭63-25066

⑤ Int. Cl.

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公告 昭和63年(1988)5月24日

C 23 C 8/20
F 27 D 7/00
G 01 N 27/58

6554-4K
6813-4K
7363-2G

発明の数 2 (全 8 頁)

⑮ 発明の名称 炉室内で反応する混合ガスの炭素レベルの制御方法および装置

審 判 昭62-13544 ⑯ 特 願 昭54-31203

⑰ 公 開 昭54-132442

⑱ 出 願 昭54(1979)3月19日

⑲ 昭54(1979)10月15日

優先権主張 ⑳ 1978年3月21日㉑ スイス(CH)㉒ 3114/78

⑳ 発 明 者 ヴェルネル・ゲーリン ドイツ連邦共和国クレーヴェ1ファザーネンヴェーク4

㉑ 発 明 者 コルネリウス・ヘンド リクス・ルイーテーン オランダ国ニジメーゲン・ドリエコーニゲンヴェーク6

㉒ 出 願 人 イブセン・インダスト ドイツ連邦共和国クレーヴェ1・フルートシュトラッセ52
リズ・インタナショナル・ゲゼルシャフト・
ミット・ベシュレンク
テル・ハフツング

㉓ 代 理 人 弁理士 中 平 治

審判の合議体 審判長 長 瀬 誠 審判官 中 村 健 三 審判官 森 竹 義 昭

㉔ 参 考 文 献 特開 昭50-36305 (J P, A)

⑰ 特許請求の範囲

1 炭化水素を含む燃料を炉室へ導入した後生ずる混合ガスの反応生成物が、水-ガス平衡状態になく、またメタン-ガス平衡状態になく、混合ガスが過剰なメタンを含んでいるものにおいて、第1の測定量として炉室内に存在するガス成分COの割合と、第2の測定量としてメタンの分解に対し触媒作用しない電極を備えた酸素イオン伝導固体電解質の電圧と、第3の測定量として炉室温度とから、制御量を求め、炭素レベルを求める計算機へこれら3つの測定量を供給し、これに関係して炉室へ導入される燃料または空気の流量を、測定された炭素レベルがその目標値と一致するまで変化し、そのために炉室へ燃料と空気のみを供給することを特徴とする、炉室内で反応する混合ガスの炭素レベルの制御方法。

2 炭素水素を含む燃料を炉室へ導入した後生ずる混合ガスの反応生成物が、水-ガス平衡状態になく、またメタン-ガス平衡状態になく、混合ガスが過剰なメタンを含んでおり、炉内雰囲気

1の測定量として炉室内に存在するガス成分COの割合と、第2の測定量としてメタンの分解に対し触媒作用しない電極を備えた酸素イオン伝導固体電解質の電圧と、第3の測定量として炉室温度とから制御量を検出して、炭素レベルを制御する装置において、炉内雰囲気

5 炉内のCO割合を連続的に検出する第1の測定装置3と、炉室2内に設けられた酸化ジルコニウムを基材とする固体電解質からなる第2の測定装置4と、温度測定装置5と、3つの測定量から炭素レベルを検出する計算機6とを有し、この計算機を介して制御される操作部7が、炉室2へ導入される燃料および(あるいは)空気の流量を、測定された炭素レベルがその目標値と一致するまで、自動的に変化することを特徴とする、熱処理炉内で反応する混合ガスの炭素レベルの制御装置。

3 炉内雰囲気

10 炉内のCO割合を測定する測定装置3が赤外線分析計であることを特徴とする、特許請求の範囲第2項に記載の装置。

20 4 第2の測定装置4が酸化ジルコニウムを基材

とする固体電解質からなり、この電解質の外側電極11が炉内雰囲気と接触し、内側電極10が空気と接触していることを特徴とする、特許請求の範囲第2項に記載の装置。

5 炉内雰囲気と接触する外側電極11が、電解質への接触箇所において、メタンの分解に対して触媒作用しない導電性元素からなることを特徴とする、特許請求の範囲第4項に記載の装置。

6 外側電極11が、固体電解質への接触箇所において、銅、銀、金およびパラジウムの少なくとも1つを含む導電性物質からなることを特徴とする、特許請求の範囲第1項に記載の装置。

発明の詳細な説明

本発明は、炭化水素を含む燃料を炉室へ導入した後生ずる混合ガスの反応生成物が、水—ガス平衡状態になく、またメタン—ガス平衡状態になく、混合ガスが過剰なメタンを含んでいる、熱処理炉内で反応する混合ガスの炭素レベル（炭素ポテンシャル）の制御方法に関する。本発明はさらにこの方法を実施する装置にも関する。

公知の浸炭方法のうち、同種の炉内雰囲気におけるガス浸炭と浸炭窒化と、無酸化焼鈍とがますます重要になってきている。これらの方法は閉じた構造の熱処理炉で行なわれ、これにより特定の温度で制御された雰囲気を設定しかつ維持することが可能となる。ガス浸炭法の重要な問題は、ガス雰囲気から材料たる鋼への炭素の浸入を制御して、種々の基本炭素含有量、種々の合金および種々の形状の工作物への再現可能な浸炭結果を得ることである。

炉内雰囲気を形成するため、平衡状態にない燃料—空気混合ガスを炉室へ導入することは公知である。炭化水素を含む燃料と空気との適合な混合によつて、効果的な浸炭ガスを作ることができ、このガスが炉室内で水—ガス平衡状態になく、またメタン—ガス平衡状態にないという事実のため、炭素レベルを検出して制御することは困難である。炉室内にかけた膜状あるいは線状試料を使用し、約30分の処理時間後炉から取出し、それからその炭素含有量をしらべることによつて、炭素レベルの直接検出を行なうことが試みられた。こうして試料の炭素吸収を不連続的に見出すことができる。しかし自動的なプロセス制御は不可能である。

上述した欠点のため、以前から知られていたこれらの簡単な浸炭雰囲気製造方法は、間接的なプロセス制御方法を使用することによつて炭素レベルを自動制御可能で化学平衡状態にある炉内雰囲気の製造を可能にする保護ガス発生炉の使用に代えられた。この場合気相の組成が炭素レベルの指標とされる。このための条件は、もちろん公知の化学平衡関係を使用してプロセス制御の基礎とすることができかつ温度に関係する特性量を得るために、炉内雰囲気の化学平衡が存在することである。この場合—酸化炭素、二酸化炭素、水素および水の値を炉内雰囲気から連続的に伝達しかつ監視し、この制御量に基づいて炭素レベルを推論することは公知である。

15 その場合化学平衡状態にある使用可能な混合ガスを発生する発生炉を使用せねばならないことは欠点である。さらに炉操作における平衡状態は、平衡ガスに加えて炭化水素含有燃料を炉室へ導入することが炭素の供給を高めるのに必要なので、不利である。そのとき炉室内で反応する混合ガスは水—ガス平衡には不十分にしか達せず、いかなる場合にもメタンが過剰となる。炉内に十分な炭素を供給する浸炭雰囲気が準備されている瞬間には、公知の制御に必要な平衡状態はもはや存在しない。炉室内における混合ガスの反応度は、炉の温度、炉室の大きさ、混合ガスの滞留時間、ガスの循環、触媒作用あるいは炉室内における煤の形成、燃料または存在する酸素の種類等の多くの変化する要因に関係している。実際の条件では、せいぜい水—ガス平衡への近似が考慮される程度である。いずれの場合も反応しない炭素水素が過剰に残る。したがつて反応する混合ガスの炭素レベルは、炉内雰囲気のCO₂割合あるいはH₂割合の通常の測定によつて、必要な精度で検出することは不可能である。

35 本発明の課題は、化学平衡の存在を前提としない燃料—空気混合炉内雰囲気の炭素レベルの連続的な測定量および制御量を見出すことにある。特に炉内雰囲気の間接的な測定量を使用して、炉内雰囲気のCH₄が基だしく過剰でも炭素レベルの自動制御を行なうことができるようにする。さらに本発明の目的は、炉内雰囲気のこのような自動制御を簡単に行なうことのできる装置を提案することにある。

この課題を解決するため本発明によれば、第1の測定量として炉室内に存在するガス成分COの割合と、第2の測定量としてメタンの分解に対し触媒作用しない電極を備えた酸素イオン伝導固体電解質の電圧と、第3の測定量として炉室温度とから、制御量を求め、炭素レベルを求める計算機へこれら3つの測定量を供給し、これに関係して炉室へ導入される燃料または空気の流量を、測定された炭素レベルがその目標値と一致するまで変化し、そのために炉室へ燃料と空気のみを供給する。炉内雰囲気炭素レベルを化学平衡状態においてのみ関数 $\frac{p_{CO_2}}{p_{CO}}$ について検出できる従来技術

とは異なり、本発明によれば、測定量としてCO割合の測定ほかに炉内雰囲気にまだ存在する遊離反応エンタルピを表わす酸素イオン伝導固体電解質の電圧を含ませることによつて、平衡状態にない反応混合ガスの炭素レベルが検出される。

周知のように酸素イオン伝導固体電解質の電圧は、平衡状態において混合ガス中における酸素含有ガスの割合を与える。反応状態では電圧がさらに達成可能な平衡設定に必要な遊離反応エンタルピをも検出することがわかった。遊離反応エンタルピ ΔG はファラデー定数Fと電極電位Eとの積の関数で次のような値となる。

$$\Delta G = \frac{RT}{4F} (\ln p_{CO} \text{測定値} - \ln p_{CO} \text{平衡値})$$

〔mV〕

第1図はその関係を示す。ここで縦軸には固体電解質の電圧Eが示されている。測定値は平衡状態の電圧部分と遊離反応エンタルピ ΔG の電圧部分とから合成されている。横軸にはCO値が示されている。CO平衡値の上に立てられた中央にある垂線は平衡状態を示し、その左には小さいCO測定値の方への平衡のずれが示され、その右には大きいCO測定値への平衡のずれが示されている。遊離反応エンタルピと測定されたCO値とCO平衡値との前述した固定的な関係は、本発明により使用される測定量に基づいて平衡値の換算を可能にする。平衡値について炭素レベルを検知することは公知である。

炉内雰囲気の3つの測定量を測定し、これら3つの測定量から炭素レベルを検出する計算機へ供給し、これに関係して炉室へ導入される燃料および

(あるいは) 空気の流量を、測定された炭素レベルがその目標値と一致するまで変化し、そのために炉室へ燃料と空気のみを供給することにより炭素レベルしたがって浸炭の速度、層厚および縁層における炭素分布を簡単に自動的に制御することができる。計算機を介して測定量を炭素レベルの所定の目標値と常に比較することにより、流量の変化を介して炭素レベルの設定のすぐれた精度と再現性が得られる。別の保護ガス発生炉において炉内雰囲気をあらかじめ処理することが回避される。

上述した方法を実施する装置は、本発明によれば、炉内雰囲気のCO割合を連続的に検出する第1の測定装置と、炉室内に設けられた酸化ジルコニウムを基材とする固体電解質からなる第2の測定装置と、温度測定装置と、3つの測定量から炭素レベルを検出する計算機とを有し、この計算機を介して制御される操作部が、炉室へ導入される燃料および(あるいは) 空気の流量を、測定された炭素レベルがその目標値と一致するまで、自動的に変化するという特徴をもっている。

実施例について本発明を図面を参照しながら以下に説明する。

例 1

第1の例は高いCO₂およびH₂O割合をもちかつ炭素レベルが著しく低すぎる燃料混合ガスからなる炉内雰囲気に関する。このような炉内雰囲気は、炉室へ空気を導入することによつて生ずるか、掃気過程中生ずることができる。炉内雰囲気は天然ガスの添加により0.62% Cの炭素レベルにされ、そのとき化学平衡の状態にはない。天然ガスの制御された添加の間炉内雰囲気の次の測定値が生ずる。

炉室温度	930°C
固体電解質の電圧	1138 mV
CO容積割合	14.5%
CO ₂ 容積割合	0.59%
H ₂ O容積割合	1.7%
CH ₄ 容積割合	20.5%
H ₂ 容積割合	25.0%
N ₂ 容積割合	残部

第2図には、炉の操業が長く続く場合におこるような異なる反応度において制御された炉内雰囲気の組成が示されている。縦軸には炉内雰囲気の

ガス容積割合と固体電解質の電圧（基準ガスは空気）とが記入されている。横軸は結合した酸素の反応割合を示している。反応する酸素割合の零点として、前記の測定値がとられる。炉室内における混合ガスの滞留時間が長い場合、あるいは触媒作用の影響で、反応酸素割合により特徴づけられる反応度が增大する。酸素は CO_2 および H_2O により与えられ、過剰な CH_4 と反応して CO となる。 CO 割合の増大は数値的には結合した酸素の反応割合に相当する。

第3図には、反応度が変化する場合における測定値の評価が示されている。縦軸には炭化水素レベルが記入され、横軸には結合した酸素の第2図と同様に反応する割合が記入されている。

曲線は CO 割合および CO_2 割合から検出された炭素レベルを示している。直線は、 CO 割合からの本発明による検出における炭素レベルの経過と、与えられた温度における酸素イオン伝導固体電解質の電圧の経過とを示す。その比較から明らかに従来技術による CO/CO_2 割合のため検出に誤差のあること、および本発明による方法が平衡設定に関係ないことがわかる。

炉雰囲気の測定値の評価は次の炭素レベルを生ずる。

測定された CO および CO_2 の割合を使用する公知の方法によるもの 0.12% C
測定された CO 割合と固体電解質の電圧とを使用する本発明によるもの 0.615% C
測定された CO_2 割合と固体電解質の電圧とを使用して比較したもの 1.98% C

箔状試料についてこの値をしらべると、0.62% Cの炭素レベルが得られた。この結果から明らかにわかるように、炉内雰囲気が水—ガス平衡およびメタン—ガス平衡から著しくずれかつ反応度が変化するにもかかわらず、本発明による方法は炭素レベルの精確な検出を可能にする。実際の炭素レベルでは、水—ガス平衡により14.5%の CO 割合において CO_2 割合は0.1%にしかない。平衡に相当するメタン割合は、930°Cの炉温度において0.0065% CH_4 となる。実際に存在する CH_4 割合はこの値を3150倍以上超過している。

本発明の特に好ましい実施例では、炉室へは燃料と空気のみが供給される。その利点は、炉内雰囲気を製造するために、燃料—空気混合ガスを処

理する保護ガス発生炉も貯蔵容器からの窒素も必要でないことである。装置の費用およびエネルギーについてのこれらの節約のほかに、炉室内における燃料—空気混合ガスの燃焼熱を利用することができる。

次に述べる第2の例はこの好ましい実施例に関するものである。

例 2

約1 m³の容積をもつ炉室へ、850°Cで $V_n=2.0$ m³の天然ガスと $V_n=2.5$ m³の空気とが導入された。

炉室内で反応する混合ガスは次の測定値を生ずる。

固体電解質の電圧	1133 mV
CO 容積割合	17.2%
CO_2 容積割合	0.115%
H_2O 容積割合	0.4%
CH_4 容積割合	4.5%
H_2 容積割合	43.5%
N_2 容積割合	残 部

測定値から検出された炭素レベルは次のような値となった。

本発明による方法では	
$\text{CO} + \text{電解質}$	0.92% C
比較として $\text{CO} + \text{CO}_2$ から	1.34% C
$\text{CO}_2 + \text{電解質}$ から	1.60% C

実際に複数の箔試料について検出された炭素レベルは平均で0.925% Cである。

図面の第4図は、概略的に示した炉1に接続されている本発明の装置を示している。炉1は閉じた炉室2をもち、この炉室2内の温度を800ないし1100°Cに設定することができる。炉室2には第1の測定装置3が接続され、この測定装置3により炉内雰囲気を測定ガスを取り出して、 CO 分析計へ供給し、赤外線吸収原理により炉内雰囲気の CO 割合を検出することができる。炉1には、炉室2内に設けられた酸化ジルコニウムを基材とする固体電解質からなる第2の測定装置4が設けられ、図面の第5図に詳細に示すように、この電解質の外側電極11は炉内雰囲気に接触し、内側電極10は空気に接触する。測定値として電圧がmVで得られる。

さらに炉室2には、炉室温度を連続的に検出する第3の測定装置5が接続されている。3つの測定

量はすべて炭素レベルを検出する計算機 6 へ供給される。計算機 6 はその使用目的に応じてプログラム化された電子装置であり、実際の炭素レベルをデジタルに表示する。これは図面に記号 %C で示されている。

計算機 6 には、炭素レベルに関して制御される操作部 7 が接続され、測定された炭素レベルがその目標値と一致するまで、炉室へ導入される燃料ガスおよび（あるいは）空気の流量を変化する。図には空気およびプロパンガスまたは天然ガスの導管が概略的に示されている。供給は導管 8 を介して行なわれる。

原理的には、図面の第 5 図による固体電解質（第 2 の測定装置 4）は安定化された酸化ジルコニウム製の壁 9 からなる。壁 9 の一方の側は酸素含有量のわかっている基準ガス（この場合空気と接触し、以下内側電極と称する電極 10 と導電接続されている。壁 9 の他方の側は炉室 2 内の炉雰囲気と接触し、以下外側電極を称する他の電極 11 と導電接続されている。電極 10 および 11 は白金からなる。測定箇所として、電極、酸化ジルコニウムおよび炉内雰囲気または基準空気との共通な接触箇所 12 が用いられる。

上述した装置の実施例では、外側電極 11 は、少なくとも電解質への接触個所で、 CH_4 の分解に触媒作用しない導電元素から構成されている。これにより局部的に測定箇所において炉内雰囲気の CO 値に相当するものよりいつそう進行する結合酸素の反応を有利に阻止することができる。

固体電解質 9 への接触箇所において触媒作用しない電極 11 の特殊の構成は、ふさがれた電子殻の d レベルが 10 個の電子で完全にふさがれている元素の少なくとも 80 重量% を含む導電性物質からなる。このような元素はたとえば銅、銀、金あるいはパラジウムである。このような固体電解質により、長い寿命で非常に精確な測定値が得られる。

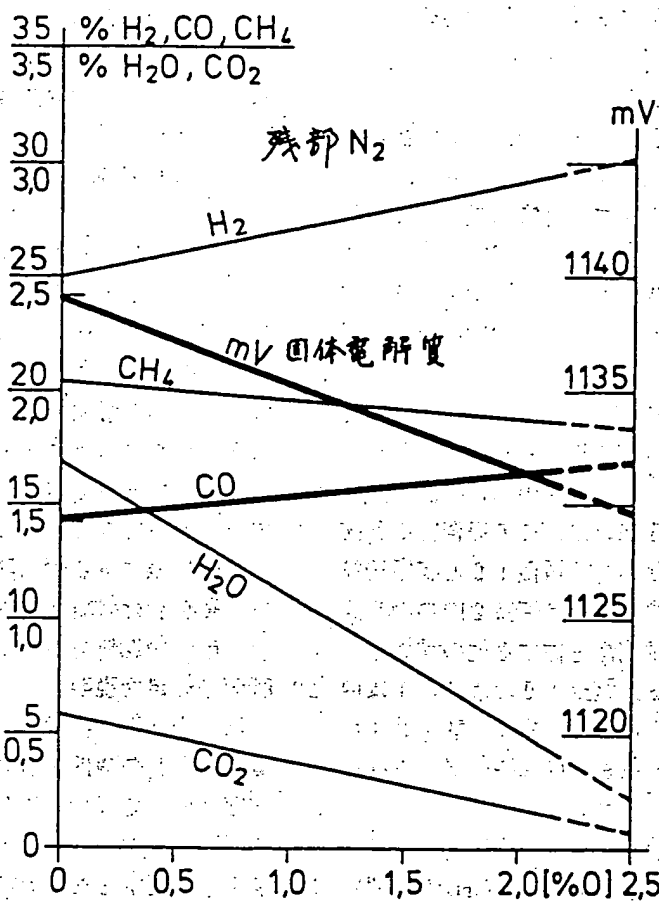
本発明による方法および装置は、平衡状態にない混合ガスにおける炭素レベルの精確な連続測定をはじめて可能にするので、新規である。本発明の方法は大きい技術的利点を有する。なぜならば、結合した酸素あるいは遊離した酸素なるべく空気を含む混合ガスへ燃料を単に混合することによって、炉室内で炭素レベルを上げかつ制御を行なうことができるからである。制御可能でありかつ平衡状態にある炉内雰囲気を製造するエネルギー消費装置は省略される。さらに組成の定まらない市販の燃料を使用することもできる。

図面の簡単な説明

第 1 図は平衡状態にない炉内雰囲気と固体電解質の電圧との関係を示す線図、第 2 図は異なる反応度において制御された炉内雰囲気の組成を示す線図、第 3 図は反応度が変化する場合における測定値を評価するための線図、第 4 図は制御装置の概略図、第 5 図は炉壁にある酸素検知器の断面図である。

1…炉、2…炉室、3…第 1 の測定装置、4…第 2 の測定装置、5…第 3 の測定装置。

Fig. 2



結合した酸素の反応割合 →

Fig. 1

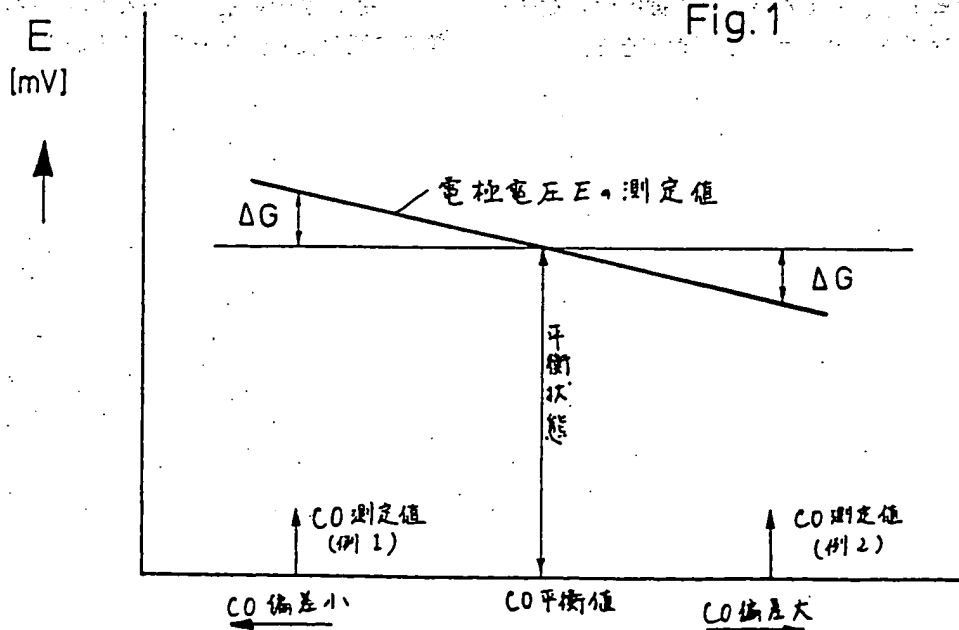


Fig. 5

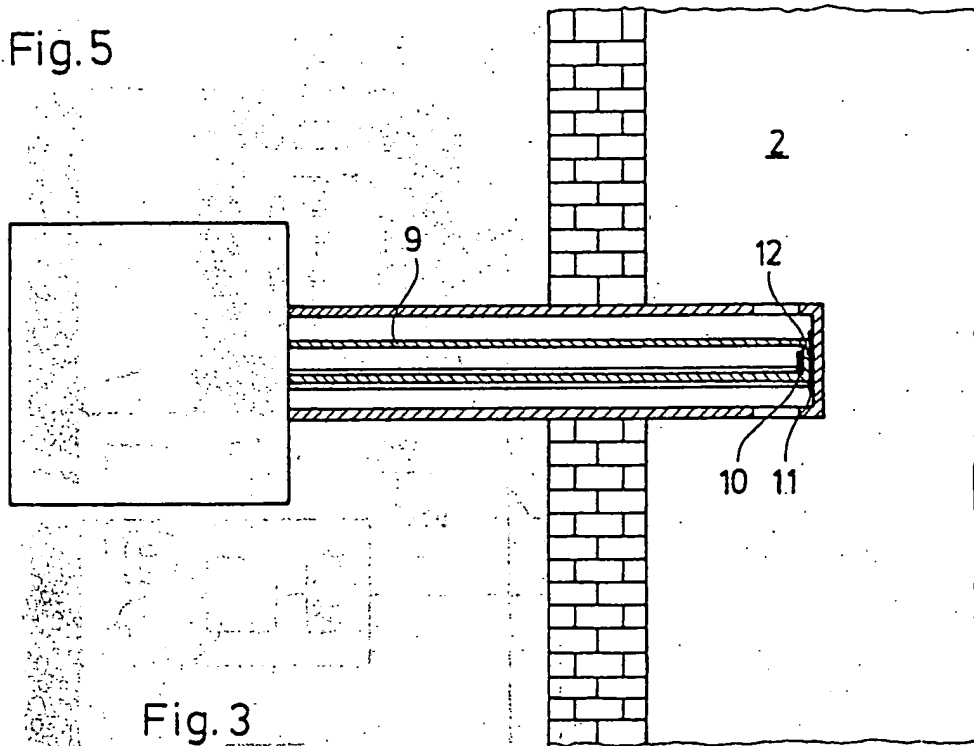


Fig. 3

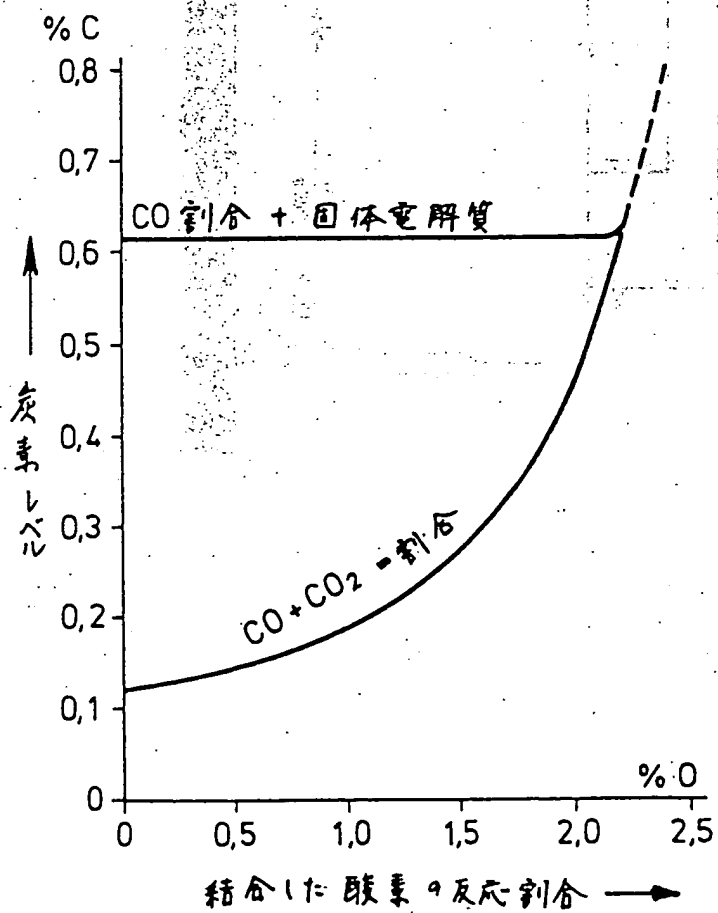


Fig. 4

